

Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2004

PCT/EP 03 / 05 225

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

#2

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 11 JUL 2003

WIPO PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 27 071.6

Anmeldetag:

17. Juni 2002

Anmelder/Inhaber:

Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung:

Verbundmaterial enthaltend Kern-Mantel-Partikel

IPC:

C 08 J, B 32 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Februar 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dr. J. H. H. H.

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

# **Verbundmaterial enthaltend Kern-Mantel- Partikel**



### **Verbundmaterial enthaltend Kern-Mantel-Partikel**

Die Erfindung betrifft Verbundmaterialien mit optischem Effekt sowie Verfahren zur Herstellung der Verbundmaterialien.

Polymere Kern/Schale-Partikel sind zur Herstellung von Klebstoffen, Bindersystemen, insbesondere auch als Verstärkungsmaterialien bei der Produktion bestimmter Gruppen von Verbundwerkstoffen empfohlen worden. Solche Verbundstoffe bestehen aus einer Kunststoffmatrix und darin eingebetteten Verstärkungselementen. Ein Problem bei der Produktion derartiger Werkstoffe besteht in der Herstellung einer formschlüssigen Verbindung zwischen Matrix- und Verstärkungsmaterial. Nur wenn eine solche Verbindung besteht, können Kräfte von der Matrix auf die Verstärkungselemente übertragen werden. Je stärker sich die mechanischen Eigenschaften von Matrix- und Verstärkungsmaterial, Elastizität, Härte, Verformbarkeit, voneinander unterscheiden, umso größer ist die Gefahr der Ablösung der Matrix von den Verstärkungselementen. Dieser Gefahr soll dadurch begegnet werden, dass die polymeren Verstärkungspartikel mit einem zweiten Polymermaterial ummantelt werden, das dem Matrixmaterial ähnlicher ist und daher eine festere Bindung zur Matrix eingehen kann. (Young-Sam Kim, "Synthese und Charakterisierung von mehrphasigen polymeren Latices mit Kern/Schale-Morphologie", Diss. Univ. Karlsruhe (TH), Verlag Shaker Aachen, (1993), Seiten 2-22.). Zusätzlich ist auch empfohlen worden, das Ummantelungspolymer auf das Verstärkungspolymer aufzupropfen, um mittels kovalenter Bindungen auch eine Ablösung der Schale von den Verstärkungspartikeln zu vermeiden. (W.-M. Billig-Peters, "Kern-Schale-Polymere mit Hilfe polymerer Azoinitiatoren", Diss. Univ. Bayreuth, (1991).

Die gezielte Herstellung von Kern/Schale-Polymeren erfolgt in der Regel durch stufenweise Emulsionspolymerisation, wobei in der ersten Stufe zunächst ein Latex aus Kernpartikeln erzeugt, und in der zweiten Stufe das Schalepolymer hergestellt wird, wobei die Kernpartikel als "Saat-Partikel" wirken auf deren Oberfläche sich die Schalepolymeren vorzugsweise abscheiden.

Natürliche Edel-Opale sind aus Domänen aufgebaut, bestehend aus monodispersen, dichtgepackten und daher regelmäßig angeordneten Kieselgel-Kugeln mit Durchmessern von 150-400 nm. Das Farbenspiel dieser Opale kommt durch Bragg-artige Streuung des einfallenden Lichtes an den Gitterebenen der kristallartig angeordneten Domänen zustande.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, weiße und schwarze Opale für Schmuckzwecke zu synthetisieren, wobei Wasserglas oder Silikonester als Ausgangsprodukt verwendet wurden.

US 4 703 020 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines dekorativen Materials, das aus amorphen Silica-Kügelchen besteht, die dreidimensional angeordnet sind, wobei sich in den Zwischenräumen zwischen den Kügelchen Zirkoniumoxid oder Zirkoniumhydroxid befindet. Die Kügelchen haben einen Durchmesser von 150-400 nm. Die Herstellung erfolgt dabei in zwei Stufen. In einer ersten Stufe lässt man aus einer wässrigen Suspension Siliciumdioxidkügelchen sedimentieren. Die erhaltene Masse wird dann an der Luft getrocknet und anschließend bei 800 °C kalziniert. Das kalzinierte Material wird in einer zweiten Stufe in die Lösung eines Zirkoniumalkoxides eingebracht, wobei das Alkoxid in die Zwischenräume zwischen den Kerne eindringt und durch Hydrolyse Zirkoniumoxid ausgefällt wird. Dieses Material wird dann anschließend bei 1000-1300 °C kalziniert.

Zur Herstellung monodisperser Partikel sind eine Vielzahl von Publikationen bekannt, z. B. EP-A-0 639 590 (Herstellung durch Fällungspolymerisation), A. Rudin, J. Polym. Sci., A. Polym. Sci. 33 (1995) 1849-1857 (monodisperse Partikel mit Kern-Schale-Struktur), EP-A-0 292 261 (Herstellung unter Zusatz von Saatpartikeln).

In der EP-A-0 441 559 werden Kern-Schale-Polymere mit unterschiedlichen Brechungsindices von Kern und Schale und ihre Verwendung als Additive zu Papierbeschichtungsmitteln beschrieben.

In der EP-A-0 955 323 werden Kern/Schale-Partikel, deren Kern- und Schalenmaterialien ein Zweiphasensystem ausbilden können und die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Schalenmaterial verfilmbar ist und die Kerne unter den Bedingungen der Verfilmung der Schale im wesentlichen formbeständig sind, durch das Schalenmaterial nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß quellbar sind und eine monodisperse Größenverteilung aufweisen, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Schalenmaterials von mindestens 0,001 besteht. Ferner wird die Herstellung der Kern/Schale-Partikel sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Effektfarbmitteln beschrieben. Das Verfahren zur Herstellung eines Effektfarbmittels umfasst dabei die folgenden Schritte: Auftrag der Kern/Schale-Partikel auf ein Substrat geringer Haftfähigkeit, Gegebenenfalls Verdunsten lassen oder Abreiben des eventuell in der aufgetragenen Schicht enthaltenen Lösungs- oder Verdünnungsmittels, Überführung des Schalenmaterials der Kern/Schale-Partikel in eine flüssige, weiche oder visco-elastische Matrix-Phase, Orientierung der Kerne der Kern/Schale-Partikel zumindest zu Domänen regelmäßiger Struktur, Aushärtung des Schalenmaterials zur Fixierung der regelmäßigen Kern-Struktur, Ablösung des ausgehärteten Films vom Substrat und sofern ein Pigment oder ein Pulver hergestellt werden soll, Zerkleinerung des abgelösten Films auf die gewünschte Partikelgröße. Bei diesen in der EP-A-0 955 323 offenbarten Kern-Schale-Partikeln "schwimmt" der Kern in der Schalenmatrix; eine Fernordnung der Kerne bildet sich in der Schmelze nicht aus, sondern lediglich eine Nahordnung der Kerne in Domänen. Dadurch eignen sich diese Partikel nur eingeschränkt zur Verarbeitung mit bei Polymeren üblichen Methoden.

Aus der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10145450.3 sind Formkörper mit optischem Effekt bekannt, die im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse

Größenverteilung aufweist, bestehen, wobei der Mantel vorzugsweise über eine Zwischenschicht fest mit dem Kern verbunden ist. Dabei unterscheiden sich die Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials, wodurch besagter optischer Effekt, vorzugsweise eine Opaleszenz entsteht. Gemäß der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10204338.8 werden in Formkörper solcher Kern-Mantel-Partikel zusätzlich Kontrastmaterialien, wie Pigmente, eingebracht. Die eingelagerten Kontrastmaterialien bewirken eine Zunahme von Brillanz, Kontrast und Tiefe der beobachteten Farbeffekte bei diesen Formkörpern.

Die mechanischen Eigenschaften dieser Formkörper werden dabei im wesentlichen von den Mantelpolymeren bestimmt. Bei bevorzugten Mantelpolymeren handelt es sich um Elastomere. Damit zeigen die Formkörper solcher bevorzugten Ausführungsformen zwangsläufig Materialeigenschaften von Elastomeren. Für viele Anwendungen sind jedoch beispielsweise Materialeigenschaften, wie sie nur Thermoplasten bieten können, erforderlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die o.g. Nachteile zu vermeiden und Formkörper zu Verfügung zu stellen, die gleichzeitig einen vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeffekt und wunschgemäß einstellbare mechanische Eigenschaften aufweisen.

Jetzt wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe durch Einsatz von Verbundmaterialien gelöst werden kann. Dabei wird der Verbund gebildet von mindestens einem Formkörper, der im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht und die optischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, und mindestens einem weiteren Material, dass die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verbundmaterial mit optischem Effekt enthaltend mindestens einen Formkörper, der im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht und mindestens ein weiteres Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien mit optischem Effekt, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Formkörper, welcher im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, fest mit mindestens einem weiteren Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, verbunden wird.

Unter einem optischen Effekt werden dabei erfindungsgemäß sowohl Effekte im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes als auch beispielsweise Effekte im UV- oder Infrarot-Bereich verstanden. In letzter Zeit hat es sich eingebürgert, derartige Effekte allgemein als photonische Effekte zu bezeichnen. Alle diese Effekte sind optische Effekte im Sinne der vorliegenden Erfindung, wobei es sich in einer bevorzugten Ausführungsform bei dem Effekt um eine Opaleszenz im sichtbaren Bereich handelt, d.h. um eine vom Betrachtungswinkel abhängige Veränderung des beobachteten Farbeindrucks. Im Sinne einer üblichen Definition des Begriffes handelt es sich bei den erfindungsgemäßen

Formkörpern um photonische Kristalle (vgl. Nachrichten aus der Chemie; 49(9) September 2001; S. 1018 - 1025).

Erfindungsgemäß ist es insbesondere bevorzugt, wenn in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel mit dem Kern über eine Zwischenschicht verbunden ist.

Weiter ist es bevorzugt, wenn der Kern der Kern-Mantel-Partikel aus einem Material besteht, das entweder nicht oder bei einer Temperatur oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials fließfähig wird. Dies kann erreicht werden durch den Einsatz polymerer Materialien mit entsprechend hoher Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), vorzugsweise vernetzter Polymere bzw. durch Einsatz anorganischer Kernmaterialien. Die geeigneten Materialien im einzelnen werden weiter unten beschrieben.

Die erfindungsgemäß im Verbundmaterial enthaltenen Formkörper entsprechen dabei vorzugsweise den in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10145450.3 beschriebenen Formkörpern, deren Herstellung und Zusammensetzung weiter unten nochmals beschrieben wird.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Formkörper um eine Folie oder eine Schicht, die vorzugsweise mit mindestens einer weiteren Schicht eines anderen Materials, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, fest verbunden ist. Im folgenden wird für diese Ausführungsform grundsätzlich die Bezeichnung "Schicht" gewählt, da eine Folie in dem Verbundmaterial grundsätzlich auch als Schicht bezeichnet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen solche Verbundmaterialien in Form von zwei oder mehrlagigen Laminaten vor.



Aufgrund der zahlreichen etablierten Verarbeitungsmöglichkeiten wird das Material, welches die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, üblicherweise ausgewählt aus den Werkstoffen Metall, Glas, Holz oder Polymere (Kunststoffe), wobei vorzugsweise Polymere ausgewählt werden. Unter den Polymeren sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften wiederum die thermoplastischen Kunststoffe und die Kautschukpolymere bevorzugt. Beispiel für thermoplastische Polymere werden weiter unten gegeben, unter den kautschukartigen Polymeren sind wiederum 1,4-Polyisopren, Polychloropren, Polybutadien, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Kautschuk, Butylkautschuk, Ethylen-Propylen-Kautschuk mit Ethylidennorbornenen-Anteil und Polyoctenamer besonders bevorzugt, wobei auch die Auswahl anderer Thermoplasten oder Kautschuk-Polymere dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

Die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien vereinigen dabei die Vorteile der Formkörper, im wesentlichen bestehend aus Kern-Mantel-Partikeln mit der leichten Verarbeitbarkeit und den überlegenen mechanischen Eigenschaften des mit dem Formkörper verbundenen Materials. Handelt es sich bei den verbundenen Material um Kautschuk-Polymere, so zeigt der Verbund die hohe Elastizität und Reißfestigkeit des Kautschuk i. V. m. dem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeffekt des Formkörpers.

Werden Thermoplasten oder thermoplastische Elastomere im Verbundmaterial eingesetzt, so zeigt das Verbundmaterial neben dem oben erwähnten Farbeffekt die mechanische Härte und Kratzfestigkeit dieser Polymere. Gleichzeitig kann das Material mit Verarbeitungstechniken, die für solcher Thermoplasten entwickelt wurden, verarbeitet werden. Insbesondere vorteilhaft ist es bei dieser Kombination, dass das Verbundmaterialien durch Warmumformen zu entsprechenden

Formteilen, die dann den erfindungsgemäßen Farbeffekt zeigen, verarbeitet werden können.

Zusätzlich zu der Steuerung der mechanischen Eigenschaften ermöglichen die Verbunde über die zusätzlichen Brechungsindexveränderungen an den Grenzflächen auch eine Veränderung der optischen Eigenschaften der Formkörper. Insbesondere eine Oberflächenstrukturierung kann dabei zusätzlich, wie oben ausgeführt, die diffuse Streuung weiter verringern und so die Brillanz der Farbe erhöhen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in den mindestens einen Formkörper, welcher im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, mindestens ein Kontrastmaterial eingelagert, wobei es sich bei dem mindestens einen Kontrastmaterial üblicherweise um ein Pigment, vorzugsweise ein Absorptionspigment und in einer Erfindungsvariante insbesondere bevorzugt um ein Schwarzpigment handelt.

Die eingelagerten Kontrastmaterialien bewirken eine Zunahme von Brillanz, Kontrast und Tiefe der beobachteten Farbeffekte bei den erfindungsgemäßen Formkörpern. Unter Kontrastmaterialien werden dabei erfindungsgemäß alle Materialien verstanden, die eine solche Verstärkung des optischen Effektes bewirken. Üblicherweise handelt es sich bei diesen Kontrastmaterialien um Pigmente oder organische Farbstoffe.

Dabei wird unter Pigmenten im Sinne der vorliegenden Erfindung jede feste Substanz verstanden, die im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes einen optischen Effekt zeigt. Dabei werden erfindungsgemäß insbesondere solche Substanzen als Pigmente bezeichnet, die der Definition von Pigmenten nach DIN 55943 bzw. DIN 55945 entsprechen. Gemäß dieser

Definition handelt es sich bei einem Pigment um ein in Anwendungsmedium praktisch unlösliches, anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel. Dabei können erfindungsgemäß sowohl anorganische als auch organische, natürlich oder synthetische Pigmente eingesetzt werden.

In der Natur vorkommende anorganische Pigmente werden erhalten durch mechanische Behandlung wie Mahlen, Schlämmen, Trocknen usw. Beispiele dafür sind Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Siena (gebrannt) und Graphit. Synthetische anorganische Pigmente, insbesondere Weiß-, Schwarz-, Bunt- u. Glanzpigmente, die man aus anorganischen Grundstoffen durch chem. u./od. physikal. Umwandlung wie Aufschließen, Fällen, Glühen usw. gewonnen. Beispiele sind Weißpigmente wie Titanweiß (Titandioxid), Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone, Antimonweiß, Schwarzpigmente wie Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz sowie Cobaltschwarz und Antimonschwarz, Buntpigmente wie Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Cobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurter Grün, Molybdatorange u. Molybdatro, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb und viele andere. Ferner sind zu nennen Glanzpigmente mit Metalleffekt und Perlglanzpigmente, Aufdampfschichten, Leuchtpigmente mit Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Pigmente sowie die Füllstoffe oder Extender. Als Gruppen lassen sich bei den anorganischen Pigmenten also unterscheiden: Metalloxide, -hydroxide u. -oxidhydrate; Mischphasenpigmente; Schwefel-haltige Silicate; Metallsulfide u. -selenide; komplexe Metallcyanide; Metallsulfate, -chromate u. -molybdate; Mischpigmente (anorganisch-organisch) sowie die Metalle selbst (Bronzepigmente).

In der Natur vorkommende organische Pigmente sind beispielsweise Umbra, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo, Chlorophyll und andere Pflanzenfarbstoffe. Synthetische organische pigmente sind beispielsweise Azofarbstoffe, Indigoide, Dioxazin- (z.B. PV-Echtviolett RL; Fa. Clariant), Chinacridon-, Phthalocyanin- (z.B. PV-Echtblau A2R; Fa. Clariant), Isoindolinon-, Perylen- u. Perinon-, Metallkomplex-, Alkaliblau- u. neuerdings die Diketopyrrolopyrrol(DPP)-Pigmente, die extreme Licht- u. Wetterechtheiten besitzen und als klare, reine Orange- bis Rottöne sehr viel in Lacken eingesetzt werden. Auf die Vielfalt der organischen Pigmente soll hier nicht näher eingegangen werden, es bereitet dem Fachmann dabei allerdings keine Schwierigkeiten als Kontrastmaterial geeignete Pigmente aus den handelsüblichen Pigmenten auszuwählen.

Nach ihrer physikalischen Funktionsweise lassen sich Pigmente in Absorptionspigmente und Glanzpigmente einteilen. Bei Absorptionspigmenten handelt es sich um solche Pigmente, die zumindest einen Teil des sichtbaren Lichtes absorbieren und daher einen Farbeindruck hervorrufen und im Extremfall schwarz erscheinen. Glanzpigmente sind nach DIN 55943 beziehungsweise DIN 55944 solche Pigmente bei denen durch gerichtete Reflexion an überwiegend flächig ausgebildeten und ausgerichteten metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen Glanz-Effekte entstehen. Als Interferenzpigmente werden entsprechend dieser Normen solche Glanzpigmente bezeichnet, deren fargebende Wirkung ganz oder vorwiegend auf dem Phänomen der Interferenz beruht. Dies sind insbesondere so genannte Perlmutter-Pigmente oder feuergefärbte Metallbronzen. Von wirtschaftlicher Bedeutung unter den Interferenzpigmenten sind insbesondere auch die Perlglanzpigmente, die aus farblosen, transparenten und hoch lichtbrechenden Plättchen bestehen. Sie erzeugen nach Orientierung in

einer Matrix einen weichen Glanzeffekt, der als Perlglanz bezeichnet wird. Beispiele für Perlglanzpigmente sind Guanin-haltiges Fischsilber, Pigmente auf Basis von Bleicarbonaten, Bismuthoxidchlorid oder Titandioxid-Glimmer. Insbesondere die Titandioxid-Glimmer, die sich durch mechanische, chemische und thermische Stabilität auszeichnen, werden häufig zu dekorativen Zwecken eingesetzt.

Erfindungsgemäß können sowohl Absorptions- als auch Glanz-Pigmente eingesetzt werden, wobei insbesondere auch Interferenzpigmente eingesetzt werden können. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere zur Steigerung der Intensität der optischen Effekte die Verwendung von Absorptionspigmenten bevorzugt ist. Dabei können sowohl Weiß- als auch Farb- oder Schwarzpigmente eingesetzt werden, wobei die Bezeichnung Farbpigmente alle Pigmente meint, die einen anderen Farbeindruck als weiß oder schwarz ergeben, wie beispielsweise Heliogen™ Blau K 6850 (Fa. BASF, Cu-phthalocyanin-Pigment), Heliogen™ Grün K 8730 (Fa. BASF, Cu-phthalocyanin-Pigment), Bayferrox™ 105 M (Fa. Bayer, eisenoxid-basiertes Rotpigment) oder Chromoxidgrün GN-M (Fa. Bayer, chromoxid-basiertes Grünpigment). Aufgrund der erzielten Farbeffekte wiederum bevorzugt sind unter den Absorptionspigmenten die Schwarzpigmente. Beispielsweise sind hier pigmentärer Russ (z.B. die Carbon Black-Produktlinie der Firma Degussa (insbesondere Purex™ LS 35 bzw. Corax™ N 115)) sowie Eisenoxidschwarz, Manganschwarz sowie Cobaltschwarz und Antimonschwarz zu nennen. Auch schwarze Glimmer-Qualitäten können vorteilhaft als Schwarz-Pigment eingesetzt werden (z. B. Iriodin™ 600, Fa. Merck; Eisenoxidbeschichteter Glimmer).

Es hat sich gezeigt, dass es von Vorteil ist, wenn die Teilchengröße des mindestens einen Kontrastmaterials mindestens doppelt so groß ist wie die

Teilchengröße des Kernmaterials. Sind die Teilchen des Kontrastmaterials kleiner, so werden nur unzureichende optische Effekte erzielt. Es wird vermutet, dass kleinere Teilchen, die Ausordnung der Kerne in der Matrix stören und eine Veränderung der sich bildenden Gitter bewirken. Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Teilchen von mindestens doppelter Größe der Kerne wechselwirken mit dem aus den Kern gebildeten Gitter nur lokal. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (siehe auch Beispiel 3) belegen, dass die eingelagerten Partikel das Gitter aus Kernteilchen nicht oder nur wenig stören. Dabei ist mit der Teilchengröße der Kontrastmaterialien, die als Pigmente häufig auch plättchenförmig sind, die jeweils größte Ausdehnung der Teilchen gemeint. Wenn plättchenförmige Pigmente eine Dicke im Bereich der Teilchengröße der Kerne aufweisen und oder sogar unterhalb davon, stört dies die Gitterordnungen nach vorliegenden Untersuchungen nicht. Es hat sich auch gezeigt, dass die Form der eingelagerten Kontrastmaterialpartikel keinen oder nur geringen Einfluss auf den optischen Effekt hat. Es können erfindungsgemäß sowohl kugelförmige als auch plättchenförmige und nadelförmige Kontrastmaterialien eingelagert werden. Von Bedeutung scheint lediglich die absolute Teilchengröße im Verhältnis zur Teilchengröße der Kerne zu sein. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Teilchengröße des mindestens einen Kontrastmaterials mindestens doppelt so groß ist wie die Teilchengröße des Kernmaterials, wobei die Teilchengröße des mindestens einen Kontrastmaterials vorzugsweise mindestens viermal so groß ist wie die Teilchengröße des Kernmaterials, da dann die beobachtbaren Wechselwirkungen noch geringer sind.

Eine sinnvolle Obergrenze der Teilchengröße der Kontrastmaterialien ergibt sich aus der Grenze, bei der die einzelnen Partikel selbst sichtbar werden oder aufgrund ihrer Teilchengröße die mechanischen

Eigenschaften des Formkörpers beeinträchtigen. Die Bestimmung dieser Obergrenze bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten.

Von Bedeutung für den erwünschten Effekt ist außerdem die Menge an Kontrastmaterial, die eingesetzt wird. Es hat sich gezeigt, dass Effekte üblicherweise beobachtet werden, wenn mindestens 0,05 Gew.-% Kontrastmaterial, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers als eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Formkörper mindestens 0,2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 1 Gew.-% Kontrastmaterial enthält, da diese erhöhten Gehalte an Kontrastmaterial erfindungsgemäß in der Regel auch zu intensiveren Effekten führen.

Umgekehrt beeinträchtigen größere Mengen an Kontrastmaterial unter Umständen die Verarbeitungseigenschaften der Kern/Mantel-Partikel und erschweren so die Herstellung erfindungsgemäßer Formkörper. Darüber hinaus wird erwartet, dass oberhalb eines gewissen Anteils von Kontrastmaterial, der vom jeweiligen Material abhängt, die Ausbildung des Gitters aus Kern-Partikeln gestört wird und sich vielmehr orientierte Kontrastmaterialsichten bilden. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Formkörper maximal 20 Gew.-% Kontrastmaterial, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, enthält, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn der Formkörper maximal 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt maximal 5 Gew.-% Kontrastmaterial enthält.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann es jedoch auch bevorzugt sein, wenn die Formkörper möglichst große Mengen an Kontrastmaterial enthalten. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn das Kontrastmaterial gleichzeitig die mechanische Festigkeit des Formkörpers erhöhen soll.

Formkörper, die ein Kontrastmaterial enthalten, entsprechen dabei vorzugsweise den in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10204338.8 beschriebenen Formkörpern.

Unabhängig davon, ob die Formkörper ein Kontrastmaterial enthalten, werden sie vorzugsweise hergestellt durch ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit optischem Effekt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass, a) Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der der Mantel fließfähig ist, und b) die fließfähigen Kern-Mantel-Partikel aus a) einer mechanischen Kraft ausgesetzt werden.

Sollen die Formkörper das oben beschriebene Kontrastmaterial enthalten, so werden die Kern-Mantel-Partikel bevor sie der mechanischen Kraft aus a) ausgesetzt werden mit dem Kontrastmaterial vermischt.

In einer bevorzugten Variante der Herstellung liegt die Temperatur in Schritt a) mindestens 40°C, vorzugsweise mindestens 60°C oberhalb des Glaspunktes des Mantels der Kern-Mantel-Partikel. Es hat sich empirisch gezeigt, dass die Fließfähigkeit des Mantels in diesem Temperaturbereich den Anforderungen für eine wirtschaftliche Herstellung der Formkörper in besonderem Maße entspricht.

In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante, die zu geeigneten Formkörpern führt, werden die fließfähigen Kern-Mantel-Partikel unter Einwirkung der mechanischen Kraft aus b) auf eine Temperatur abgekühlt, bei welcher der Mantel nicht mehr fließfähig ist.



Bei der mechanischen Krafteinwirkung kann es sich um eine solche Krafteinwirkung handeln, die bei üblichen Verarbeitungsschritten von Polymeren erfolgt. In bevorzugten Varianten der vorliegenden Erfindung erfolgt die mechanische Krafteinwirkung entweder:

- durch uniaxiales Pressen oder
- Krafteinwirkung während eines Spritzgußvorganges oder
- während eines Transferpressvorganges,
- während einer (Co-) Extrusion oder
- während eines Kalandriervorganges oder
- während eines Blasvorganges.

Erfolgt die Krafteinwirkung durch uniaxiales Pressen, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formkörpern vorzugsweise um Filme bzw. Schichten. Erfindungsgemäße Filme oder Schichten können dabei vorzugsweise auch durch Kalandrieren, Folienblasen oder Flachfolienextrusion hergestellt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten der Verarbeitung von Polymeren unter Einwirkung mechanischer Kräfte sind dem Fachmann wohl bekannt und können beispielsweise dem Standardlehrbuch Adolf Franck, "Kunststoff-Kompendium"; Vogel-Verlag; 1996 entnommen werden.

In einer bevorzugten Variante des Verfahrens wird bei der mechanischen Krafteinwirkung gleichzeitig eine strukturierte Oberfläche erzeugt. Dies wird dabei dadurch erreicht, dass die verwendeten Werkzeuge bereits eine derartige Oberflächenstrukturierung aufweisen. Beispielsweise können beim Spritzguss entsprechende Formen verwendet werden, deren Oberfläche diese Strukturierung vorgibt oder es können auch Presswerkzeuge beim uniaxialen Pressen eingesetzt werden, bei denen zumindest eines der Presswerkzeuge eine Oberflächenstrukturierung aufweist. Beispielsweise lassen sich mit diesen Methoden Lederimitate

erzeugen, die eine lederähnliche Oberflächenstruktur aufweisen und gleichzeitig die oben diskutierten Farbeffekte zeigen.

Dabei können die Formkörper, wenn es technisch vorteilhaft ist, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Sie können der optimalen Einstellung der für die Anwendung und Verarbeitung gewünschten bzw. erforderlichen anwendungstechnischen Daten, bzw. Eigenschaften dienen. Beispiele für derartige Hilfs- und/oder Zusatzstoffe sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Biozide, Weichmacher, Filmbildungshilfsmittel, Verlaufmittel, Füllmittel, Schmelzhilfsmittel, Haftmittel, Trennmittel, Auftragshilfsmittel, Entformungshilfsmittel und Mittel zur Viskositätsmodifizierung, z. B. Verdicker oder Fließverbesserer.

Besonders empfehlenswert sind Zusätze von Filmbildungshilfsmitteln und Filmmodifizierungsmitteln auf der Basis von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO-C}_n\text{H}_{2n}\text{-O-(C}_n\text{H}_{2n}\text{-O)}_m\text{H}$ , worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, und  $m$  eine Zahl von 0 bis 500 ist. Die Zahl  $n$  kann innerhalb der Kette variieren und die verschiedenen Kettenglieder können in statistischer oder in blockweiser Verteilung eingebaut sein. Beispiele für derartige Hilfsmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Di-, Tri- und Tetraethylenglycol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, Polyethylenoxide, Polypropylenoxid und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere mit Molgewichten bis ca. 15000 und statistischer oder blockartigen Verteilung der Ethylenoxid und Propylenoxid-Baugruppen.

Gegebenenfalls sind auch organische oder anorganische Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmittel, die beispielsweise die offene Zeit der Formulierung, d. h. die für ihren Auftrag auf Substrate zur Verfügung stehende Zeit, verlängern, Wachse oder Schmelzkleber als Additive möglich.

Gewünschtenfalls können den Formkörpern auch Stabilisatoren gegen UV-Strahlung und Wettereinflüsse zugesetzt werden. Hierzu eignen sich z. B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3'-dephenylacrylats, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons,

Derivate des o-Hydroxyphenyl-benztriazols, Salicylsäureester, o-Hydroxyphenyl-s-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Auch diese Stoffe können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Die Gesamtmenge der Hilfs- und/oder Zusatzstoffe beträgt bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis zu 5 Gew.-% des Gewichts der Formkörper. Dementsprechend bestehen die Formkörper zu mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Kern-Mantel-Partikeln besteht.

Zur Erzielung des erwünschten optischen oder photonischen Effektes ist es wünschenswert, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 2000 nm aufweisen. Dabei kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 bis 20 nm, vorzugsweise 5 bis 10 nm, aufweisen. In diesem Fall können die Kerne als "Quantum dots" bezeichnet werden; sie zeigen die entsprechenden aus der Literatur bekannten Effekte. Zur Erzielung von Farbeffekten im Bereich des sichtbaren Lichtes ist es von besonderem Vorteil, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 50 – 500 nm aufweisen. Insbesondere bevorzugt werden Partikel im Bereich von 100 – 500 nm eingesetzt, da bei Teilchen in diesem Größenordnungsbereich (in Abhängigkeit des in der photonischen Struktur erzielbaren Brechungsindexkontrastes) die Reflektionen verschiedener Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sich deutlich voneinander unterscheiden und so die für optische Effekte im sichtbaren Bereich besonders wichtige Opaleszenz besonders ausgeprägt in verschiedensten Farben auftritt. In einer Variante der vorliegenden Erfindung ist es jedoch auch bevorzugt, vielfache dieser bevorzugten Teilchengröße einzusetzen, die dann zu Reflexen entsprechend der höheren Ordnungen und damit zu einem breiten Farbenspiel führen.

Entscheidend für die Intensität der beobachteten Effekte ist auch die Differenz der Brechungsindices von Kern und Mantel. Erfindungsgemäße Formkörper weisen vorzugsweise eine Differenz zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials von mindestens 0,001, vorzugsweise mindestens 0,01 und insbesondere bevorzugt mindestens 0,1 auf.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung sind in die Matrixphase der Formkörper neben den Kernen der Kern-Mantel-Partikel weitere Nanopartikel eingelagert. Diese Partikel werden hinsichtlich ihrer Partikelgröße so ausgewählt, dass sie in die Hohlräume der Kugelpackung aus den Kernen passen und so die Anordnung der Kerne nur wenig verändern. Durch gezielte Auswahl entsprechender Materialien und/oder der Teilchengröße ist es zum einen möglich die optischen Effekte der Formkörper zu verändern, beispielsweise deren Intensität zu erhöhen. Zum andern kann durch Einlagerung geeigneter "Quantum dots" die Matrix entsprechend funktionalisiert werden. Bevorzugte Materialien sind anorganische Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel von Metallen oder von II-VI- bzw. III-V-Halbleitern oder von Materialien, welche die magnetischen/elektrischen (elektronischen) Eigenschaften der Materialien beeinflussen. Beispiele für bevorzugte Nanopartikel sind Edelmetalle, wie Silber, Gold und Platin, Halbleiter oder Isolatoren, wie Zink- und Cadmiumchalkogenide, Oxide, wie Hämatit, Magnetit oder Perowskite, oder Metallpnictide, z. B. Galliumnitrid oder Mischphasen dieser Materialien.

Der genaue Mechanismus, der zu der gleichmäßigen Orientierung der Kern-Mantel-Partikel in den erfindungsgemäß geeigneten Formkörpern führt, ist bislang unbekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die

Krafteinwirkung essentiell zur Ausbildung der weitreichenden Ordnung ist. Es wird vermutet, dass die Elastizität des Mantelmaterials unter den Verarbeitungsbedingungen entscheidend für den Ordnungsprozess ist. Die Kettenenden der Mantelpolymere haben im allgemeinen das Bestreben, eine Knäuelform anzunehmen. Kommen sich zwei Partikel zu nahe, so werden die Knäuel nach der Modellvorstellung gestaucht und es entstehen abstoßende Kräfte. Da die Mantel-Polymerketten verschiedener Partikel auch miteinander in Wechselwirkung treten, werden die Polymerketten nach dem Modell gestreckt, wenn sich zwei Partikel voneinander entfernen. Durch das Bestreben der Mantel-Polymerketten wieder eine Knäuelform anzunehmen, entsteht eine Kraft, welche die Partikel wieder näher zusammen zieht. Nach der Modellvorstellung wird die weitreichende Ordnung der Partikel im Formkörper durch das Wechselspiel dieser Kräfte erzeugt.

Als besonders gut geeignet zur Herstellung der Formkörper haben sich dabei Kern-Mantel-Partikel erwiesen, deren Mantel mit dem Kern über eine Zwischenschicht verbunden ist.

Bei der Zwischenschicht handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung um eine Schicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere. Dabei kann die Vernetzung der Zwischenschicht über freie Radikale, beispielsweise induziert durch UV-Bestrahlung, oder vorzugsweise über di- bzw. oligofunktionelle Monomere erfolgen. Bevorzugte Zwischenschichten dieser Ausführungsform enthalten 0,01 bis 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-%, di- bzw. oligofunktionelle Monomere. Bevorzugte di- bzw. oligofunktionelle Monomere sind insbesondere Isopren und Allylmethacrylat (ALMA). Eine solche Zwischenschicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 10 bis 20 nm. Fällt

die Zwischenschicht dicker aus, so wird der Brechungsindex der Schicht so gewählt, dass er entweder dem Brechungsindex des Kernes oder dem Brechungsindex des Mantels entspricht.

Werden als Zwischenschicht Copolymere eingesetzt, die, wie oben beschrieben, ein vernetzbares Monomer enthalten, so bereitet es dem Fachmann keinerlei Probleme, entsprechende copolymerisierbare Monomere geeignet auszuwählen. Beispielsweise können entsprechende copolymerisierbare Monomere aus einem sogenannten Q-e-Schema ausgewählt werden (vgl. Lehrbücher der Makromolekularen Chemie). So können mit ALMA vorzugsweise Monomere, wie Methylmethacrylat und Acrylsäuremethylester polymerisiert werden.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, werden die Mantelpolymere direkt, über eine entsprechende Funktionalisierung des Kernes, an den Kern aufgefropft. Die Oberflächenfunktionalisierung des Kernes bildet dabei die erfindungsgemäße Zwischenschicht. Die Art der Oberflächenfunktionalisierung richtet sich dabei hauptsächlich nach dem Material des Kernes. Siliciumdioxid-Oberflächen können beispielsweise mit Silanen, die entsprechend reaktive Endgruppen tragen, wie Epoxyfunktionen oder freien Doppelbindungen, geeignet modifiziert werden. Andere Oberflächenfunktionalisierungen, beispielsweise für Metalloxide, können Titanate oder Aluminiumorganyle sein, die jeweils organische Seitenketten mit entsprechenden Funktionen enthalten. Bei polymeren Kernen kann zur Oberflächenmodifizierung beispielsweise ein am Aromaten funktionalisiertes Styrol, wie Bromstyrol, eingesetzt werden. Über diese Funktionalisierung kann dann das Aufwachsen der Mantelpolymeren erreicht werden. Insbesondere kann die Zwischenschicht auch über

ionische Wechselwirkungen oder Komplexbindungen eine Haftung des Mantels am Kern bewirken.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Mantel dieser Kern-Mantel-Partikel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren, die bevorzugt über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepfropft sind.

Dabei kann der Mantel entweder aus thermoplastischen oder aus elastomeren Polymeren bestehen. Da der Mantel die Materialeigenschaften und Verarbeitungsbedingungen der Kern-Mantel-Partikel im wesentlichen bestimmt, wird der Fachmann das Mantelmaterial entsprechend üblicher Überlegungen in der Polymertechnologie auswählen. Insbesondere dann, wenn Bewegungen oder Spannungen in einem Material zu optischen Effekten führen sollen, ist der Einsatz von Elastomeren als Mantelmaterial bevorzugt. In erfindungsgemäßen Formkörpern werden durch solche Bewegungen die Abstände zwischen den Kernen verändert. Dementsprechend verändern sich die Wellenlängen des wechselwirkenden Lichtes und die zu beobachtenden Effekte.

Der Kern kann aus den verschiedensten Materialien bestehen. Wesentlich ist erfindungsgemäß, wie bereits ausgeführt, dass eine Brechungsindexdifferenz zum Mantel besteht und der Kern unter den Verarbeitungsbedingungen fest bleibt.

Weiter ist es in einer Erfindungsvariante insbesondere bevorzugt, wenn der Kern aus einem organischen Polymer, das vorzugsweise vernetzt ist, besteht.

In einer anderen ebenfalls bevorzugten Erfindungsvariante besteht der Kern aus einem anorganischen Material, vorzugsweise einem Metall oder Halbmetall oder einem Metallchalcogenid oder Metallpnictid. Als Chalcogenide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, in denen ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist; als Pnictide solche, in denen ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist.

Bevorzugte Kerne bestehen aus Metallchalcogeniden, vorzugsweise Metalloxiden, oder Metallpnictiden, vorzugsweise Nitriden oder Phosphiden. Metall im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen, beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe, genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe, sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallchalcogeniden und Metallpnictiden gehören insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid sowie Silicium- und Phosphornitrid.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-ammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren von Tetraalkoxysilan die erhaltenen  $\text{SiO}_2$ -Partikel



auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Kerne mit mittleren Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 10  $\mu\text{m}$  bei einer Standardabweichung von 5 % herstellbar.

Weiterhin sind als Ausgangsmaterial  $\text{SiO}_2$ -Kerne bevorzugt, die mit (Halb)Metallen oder im sichtbaren Bereich nichtabsorbierenden Metalloxiden, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , beschichtet sind. Die Herstellung von mit Metalloxiden beschichteter  $\text{SiO}_2$ -Kerne ist beispielsweise in US 5 846 310, DE 198 42 134 und DE 199 29 109 näher beschrieben.

Als Ausgangsmaterial sind auch monodisperse Kerne aus nichtabsorbierenden Metalloxiden wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Metalloxydgemischen einsetzbar. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser  $\text{SiO}_2$ -Kerne ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40 °C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische in einem Guss zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich eine Suspension von monodispersen Kerne im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kerne auf die übliche Weise, z.B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Weiterhin sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel auch monodisperse Kerne aus Polymeren geeignet, die Partikel, beispielsweise Metalloxide,

eingeschlossen enthalten. Solche Materialien werden beispielsweise von der Firma micro caps Entwicklungs- und Vertriebs GmbH in Rostock angeboten. Nach kundenspezifischen Anforderungen werden Mikroverkapselungen auf der Basis von Polyestern, Polyamiden und natürlichen und modifizierten Kohlenhydraten gefertigt.

Einsetzbar sind weiterhin monodisperse Kerne aus Metalloxiden, die mit organischen Materialien, beispielsweise Silanen, beschichtet sind. Die monodispersen Kerne werden in Alkoholen dispergiert und mit gängigen Organoalkoxysilanen modifiziert. Die Silanisierung sphärischer Oxidpartikel ist auch in DE 43 16 814 beschrieben. Dabei bilden die Silane vorzugsweise die o.g. Zwischenschicht.

Für die beabsichtigte Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Partikel zur Herstellung von Formkörpern ist es wichtig, dass das Mantelmaterial verfilmbar ist, d. h., dass es durch einfache Maßnahmen soweit erweicht, visco-elastisch plastifiziert oder verflüssigt werden kann, dass die Kerne der Kern/Mantel-Partikel zumindest Domänen regelmäßiger Anordnung ausbilden können. Die in der durch Verfilmung der Mantel der Kern/Mantel-Partikel gebildeten Matrix regelmäßig angeordneten Kerne bilden ein Beugungsgitter, das Interferenzerscheinungen hervorruft und dadurch zu sehr interessanten Farbeffekten führt.

Die Materialien von Kern und Mantel können, sofern sie den oben angegebenen Bedingungen genügen, anorganischen, organischen oder auch metallischen Charakter haben oder es können Hybridmaterialien sein.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, die erfindungsrelevanten Eigenschaften der Kerne der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Partikel nach Bedarf zu variieren ist es jedoch oft zweckmäßig, wenn die Kerne ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere (Kern-Polymere) enthalten oder sie aus solchen Polymeren bestehen.

Vorzugsweise enthalten die Kerne ein einziges Polymer oder Copolymer. Aus dem gleichen Grund ist es zweckmäßig, dass auch die Mantel der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Partikel ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere (Mantel-Polymere; Matrix-Polymere) oder Polymer-Vorprodukte und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, wobei die Zusammensetzung der Mantel so gewählt werden kann, dass sie in nichtquellender Umgebung bei Raumtemperatur im wesentlichen formbeständig und klebfrei ist.

Mit der Verwendung von Polymersubstanzen als Mantelmaterial und ggf. Kernmaterial gewinnt der Fachmann die Freiheit deren relevante Eigenschaften, wie z. B. ihre Zusammensetzung, die Teilchengröße, die mechanischen Daten, den Brechungsindex, die Glasübergangstemperatur, den Schmelzpunkt und das Gewichtsverhältnis von Kern:Mantel und damit auch die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kern/Mantel-Partikel festzulegen, die sich letztlich auch auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Formkörper auswirken.

Polymere und/oder Copolymere, die in dem Kernmaterial enthalten sein können oder aus denen es besteht, sich hochmolekulare Verbindungen, die der oben für das Kernmaterial gegebenen Spezifikation entsprechen. Geeignet sind sowohl Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigten Monomere als auch Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. hochmolekulare aliphatische, aliphatisch/aromatische oder vollaromatische Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyharnstoffe und Polyurethane, aber auch Aminoplast- und Phenoplast-Harze, wie z. B. Melamin/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- und Phenol/Formaldehyd-Kondensate.

Zur Herstellung von Epoxidharzen, die ebenfalls als Kernmaterial geeignet sind, werden üblicherweise Epoxid-Präpolymerisate, die beispielsweise durch Reaktion von Bisphenol A oder anderen Bisphenolen, Resorcin, Hydrochinon, Hexandiol, oder anderen aromatischen oder aliphatischen Di- oder Polyolen, oder Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, oder deren Mischungen untereinander mit Epichlorhydrin, oder anderen Di- oder

Polyepoxiden erhalten werden, mit weiteren zur Kondensation befähigten Verbindungen direkt oder in Lösung vermischt und aushärten gelassen.

Zweckmäßigerweise sind die Polymeren des Kernmaterials in einer bevorzugten Erfindungsvariante vernetzte (Co-)Polymere, da diese üblicherweise erst bei hohen Temperaturen ihren Glasübergang zeigen. Diese vernetzten Polymeren können entweder bereits im Verlauf der Polymerisation bzw. Polykondensation oder Copolymerisation bzw. Copolykondensation vernetzt worden sein, oder sie können nach Abschluß der eigentlichen (Co-)Polymerisation bzw. (Co-)Polykondensation in einem gesonderten Verfahrensschritt nachvernetzt worden sein.

Eine detaillierte Beschreibung der chemischen Zusammensetzung geeigneter Polymere folgt weiter unten.

Für das Mantelmaterial eignen sich, wie für das Kernmaterial, im Prinzip Polymere der oben bereits genannten Klassen, sofern sie so ausgewählt bzw. aufgebaut werden, dass sie der oben für die Mantelpolymeren gegebenen Spezifikation entsprechen.

Günstig für gewisse Anwendungen, wie z. B. zur Herstellung von Beschichtungen oder Farbfolien ist es, wie bereits oben gesagt, wenn das Polymermaterial der die Matrixphase bildenden Mantel der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel ein elastisch deformierbares Polymer ist, z. B. ein Polymerisat mit niedriger Glasübergangstemperatur. In diesem Fall kann man es erreichen, dass die Farbe des erfindungsgemäßen Formkörpers bei Dehnung und Stauchung variiert. Interessant für die Anwendung sind auch solche erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Partikel, die bei der Verfilmung zu Formkörpern führen, die einen Dichroismus zeigen.

Polymere, die den Spezifikationen für ein Mantelmaterial genügen, finden sich ebenfalls in den Gruppen der Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigter Monomere, als auch der Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven

Gruppen, wie z. B. der hochmolekularen aliphatischen, aliphatisch/aromatischen oder vollaromatischen Polyester und Polyamide.

Unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen für die Eigenschaften der Mantelpolymeren (= Matrixpolymeren) sind für ihre Herstellung im Prinzip ausgewählte Bausteine aus allen Gruppen organischer Filmbildner geeignet.

Einige weitere Beispiele mögen die breite Palette der für die Herstellung der Mantel geeigneten Polymeren veranschaulichen.

Soll der Mantel vergleichsweise niedrig brechend sein, so eignen sich beispielsweise Polymerisate wie Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenoxid, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutadien, Polymethylmethacrylat, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyester, Polyamide, Polyepoxide, Polyurethan, Kautschuk, Polyacrylnitril und Polyisopren.

Soll der Mantel vergleichsweise hochbrechend sein, so eignen sich für den Mantel beispielsweise Polymerisate mit vorzugsweise aromatischer Grundstruktur wie Polystyrol, Polystyrol-Copolymerisate wie z. B. SAN, aromatisch-aliphatische Polyester und Polyamide, aromatische Polysulfone und Polyketone, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, sowie bei geeigneter Auswahl eines hochbrechenden Kernmaterials auch Polyacrylnitril oder Polyurethan.

In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform von Kern-Mantel-Partikeln besteht der Kern aus vernetztem Polystyrol und der Mantel aus einem Polyacrylat, vorzugsweise Polyethylacrylat und/oder Polymethylmethacrylat.

Hinsichtlich Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung und Brechungsindexdifferenzen gilt für die erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel analog das bereits oben zu den Formkörpern gesagte.

Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit der Kern-Mantel-Partikel zu Formkörpern ist es von Vorteil, wenn das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 2:1 bis 1:5, vorzugsweise im Bereich von 3:2 bis 1:3 und insbesondere bevorzugt im Bereich von kleiner als 1,2:1 liegt. In speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist es sogar bevorzugt, wenn das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel kleiner als 1:1 ist, wobei eine typische Obergrenze des Mantelanteiles bei einem Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel von 2:3 liegt.

Die erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel lassen sich nach verschiedenen Verfahren herstellen. Eine bevorzugte Möglichkeit, die Partikel zu erhalten, ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln, durch a) Oberflächenbehandlung monodisperser Kerne, und b) Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren auf die behandelten Kerne.

In einer Verfahrensvariante werden die monodispersen Kerne in einem Schritt a) durch Emulsionspolymerisation erhalten.

In einer bevorzugten Erfindungsvariante wird auf die Kerne in Schritt a) eine vernetzte polymere Zwischenschicht, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder durch ATR-Polymerisation, aufgebracht, die vorzugsweise reaktive Zentren aufweist, an die der Mantel kovalent angebunden werden kann. ATR-Polymerisation steht hier für Atomic Transfer Radicalic Polymerisation, wie sie beispielsweise in K. Matyjaszewski, Practical Atom Transfer Radical Polymerization, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84 beschrieben wird. Die Einkapselung anorganischer Materialien mittel ATRP wird beispielsweise in T. Werne, T.

E. Patten, Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerization from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497-7505 und WO 00/11043 beschrieben. Die Durchführung sowohl dieser Methode als auch die Durchführung von Emulsionspolymerisationen sind dem Fachmann für Polymerherstellung geläufig und beispielsweise in den o.g. Literaturstellen beschrieben.

Das flüssige Reaktionsmedium, in dem die Polymerisationen oder Copolymerisationen ausgeführt werden können, besteht aus den bei Polymerisationen, insbesondere bei Verfahren der Emulsionspolymerisation, üblicherweise eingesetzten Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmitteln. Hierbei wird die Auswahl so getroffen, dass die zur Homogenisierung der Kernpartikel und Mantel-Vorprodukte eingesetzten Emulgatoren eine ausreichende Wirksamkeit entfalten können. Günstig als flüssiges Reaktionsmedium zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind wässrige Medien, insbesondere Wasser.

Zur Auslösung der Polymerisation eignen sich beispielsweise Polymerisationsinitiatoren, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen, Radikale bilden, und so die Polymerisation auslösen. Dabei sind unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180 °C, insbesondere zwischen 20 und 80 °C zerfallen. Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind Peroxide, wie Dibenzoylperoxid Di-tert.-Butylperoxid, Perester, Percarbonate, Perketale, Hydroperoxide, aber auch anorganische Peroxide, wie  $H_2O_2$ , Salze der Peroxoschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure, Azoverbindungen, Boralkylverbindungen sowie homolytisch zerfallende Kohlenwasserstoffe. Die Initiatoren und/oder

Photoinitiatoren, die je nach den Anforderungen an das polymerisierte Material in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten eingesetzt werden, können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden. Daneben kommen Redoxsysteme zur Anwendung, wie z.B. Salze der Peroxodischwefelsäure und Peroxoschwefelsäure in Kombination mit niedervalenten Schwefelverbindungen, im speziellen Ammoniumperoxodisulfat in Kombination mit Natriumdithionit.

Auch für die Herstellung von Polykondensationsprodukten sind entsprechende Verfahren beschrieben worden. So ist es möglich, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polykondensationsprodukten in inerten Flüssigkeiten zu dispergieren und, vorzugsweise unter Auskreisen niedermolekularer Reaktionsprodukte wie Wasser oder - z. B. bei Einsatz von Dicarbonsäure-di-niederalkylestern zur Herstellung von Polyestern oder Polyamiden - niederen Alkanolen, zu kondensieren.

Polyadditionsprodukte werden analog durch Umsetzung durch Verbindungen erhalten, die mindestens zwei, vorzugsweise drei reaktive Gruppen wie z. B. Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat-, oder Isothiocyanatgruppen aufweisen, mit Verbindungen, die komplementäre reaktive Gruppen tragen. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen Komplementären zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren. Wie die Polykondensationen können auch Polyadditionsreaktionen vorteilhaft in einem inerten Lösungs- oder Dispergiermittel ausgeführt werden.

Es ist auch möglich, aromatische, aliphatische oder gemischte aromatischaliphatische Polymere, z. B. Polyester, Polyurethane,



Polyamide, Polyharnstoffe, Polyepoxide oder auch Lösungspolymerisate, in einem Dispergiermittel, wie z. B. in Wasser, Alkoholen, Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffen zu dispergieren oder zu emulgieren (Sekundärdispersion) und in dieser feinen Verteilung nachzukondensieren, zu vernetzen und auszuhärten.

Zur Herstellung der für diese Polymerisations-Polykondensations- oder Polyadditionsverfahren benötigten stabilen Dispersionen werden in der Regel Dispergierhilfsmittel eingesetzt.

Als Dispergierhilfsmittel werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinypyrrolidon, teilverseifte Copolymeriste aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet.

Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Es können nichtionische oder auch ionische Emulgatoren, gegebenenfalls auch als Mischung, verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte, längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid) bzw. deren neutralisierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate.

Auch neutralisierte Dialkylsulfobernsteinsäureester oder Alkyldiphenyloxid-disulfonate sind besonders gut geeignet.

Besonders vorteilhaft sind Kombinationen dieser Emulgatoren mit den oben genannten Schutzkolloiden, da mit ihnen besonders feinteilige Dispersionen erhalten werden.

Auch spezielle Verfahren zur Herstellung monodisperser Polymerteilchen sind in der Literatur (z. B. R.C. Backus, R.C. Williams, J. Appl. Physics 19, S. 1186, (1948) bereits beschrieben worden und können mit Vorteil insbesondere zur Herstellung der Kerne eingesetzt werden. Hierbei ist lediglich darauf zu achten, dass die oben angegebenen Teilchengrößen eingehalten werden. Anzustreben ist weiter eine möglichst hohe Einheitlichkeit der Polymerisate. Insbesondere die Teilchengröße kann dabei über die Auswahl geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. entsprechender Mengen dieser Verbindungen eingestellt werden.

Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer und Einsatz geeigneter Katalysatorsysteme, die in bekannter Weise den Polymerisationsgrad beeinflussen, und die Auswahl der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren -nach Art und Mengenanteil- lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Polymeren einstellen. Dabei kann die Teilchengröße beispielsweise über die Auswahl und Menge der Initiatoren und andere Parameter, wie die Reaktionstemperatur, eingestellt werden. Die entsprechende Einstellung dieser Parameter bereitet dem Fachmann auf dem Gebiet der Polymerisation keinerlei Schwierigkeiten.

Monomere, die zu Polymeren mit hohem Brechungsindex führen, sind in der Regel solche, die entweder aromatische Teilstrukturen aufweisen, oder

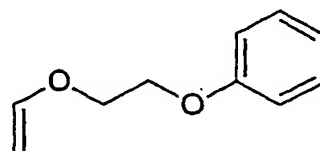
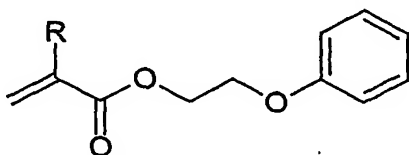
solche, die über Heteroatome mit hoher Ordnungszahl, wie z. B. Halogenatome, insbesondere Brom- oder Jodatome, Schwefel oder Metallionen, verfügen, d. h. über Atome oder Atomgruppierungen, welche die Polarisierbarkeit der Polymeren erhöhen.

Polymere mit niedrigem Brechungsindex werden demgemäss aus Monomeren oder Monomerengemischen erhalten, welche die genannten Teilstrukturen und/oder Atome hoher Ordnungszahl nicht oder nur in geringem Anteil enthalten.

Eine Übersicht über die Brechungsindices verschiedener gängiger Homopolymerisate findet sich z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 5. Auflage, Band A21, Seite 169. Beispiele für radikalisch polymerisierbare Monomere, die zu Polymeren mit hohem Brechungsindex führen, sind:

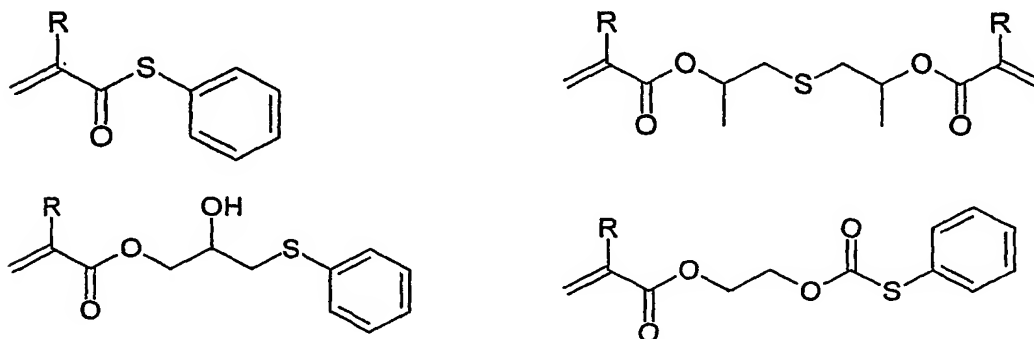
Gruppe a): Styrol, im Phenylkern alkylsubstituierte Styrole,  $\alpha$ -Methylstyrol, Mono- und Dichlorstyrol, Vinylnaphthalin, Isopropenylnaphthalin, Isopropenylbiphenyl, Vinylpyridin, Isopropenylpyridin, Vinylcarbazol, Vinylanthracen, N-Benzyl-methacrylamid, p-Hydroxymethacrylsäureanilid.

Gruppe b): Acrylate, die aromatische Seitenketten aufweisen, wie z. B. Phenyl-(meth)acrylat (= abgekürzte Schreibweise für die beiden Verbindungen Phenylacrylat und Phenylmethacrylat), Phenylvinylether, Benzyl-(meth)acrylat, Benzylvinylether, sowie Verbindungen der Formeln:



In der obigen und in weiter unten folgenden Formeln sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit und Vereinfachung der Schreibung Kohlenstoffketten nur durch die zwischen den Kohlenstoffatomen bestehenden Bindungen dargestellt. Diese Schreibweise entspricht der Darstellung aromatischer cyclischer Verbindungen, wobei z. B. das Benzol durch ein Sechseck mit alternierend Einfach- und Doppelbindungen dargestellt wird.

Ferner sind solche Verbindungen geeignet, die anstelle von Sauerstoffbrücken Schwefelbrücken enthalten, wie z. B.:

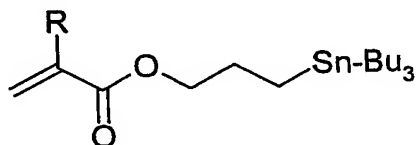
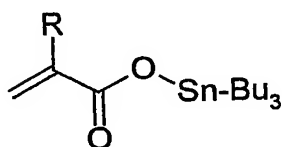


In den obigen Formeln steht R für Wasserstoff oder Methyl. Die Phenylringe dieser Monomeren können weitere Substituenten tragen. Solche Substituenten sind geeignet, die Eigenschaften der aus diesen Monomeren erzeugten Polymerisate innerhalb gewisser Grenzen zu modifizieren. Sie können daher gezielt benutzt werden, um insbesondere die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper zu optimieren.

Geeignete Substituenten sind insbesondere Halogen, NO<sub>2</sub>, Alkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen, vorzugsweise Methyl, Alkoxide mit einem bis zwanzig C-Atomen, Carboxyalkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen,

Carbonylalkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen, oder -OCOO-Alkyle mit einem bis zwanzig C-Atomen. Die Alkylketten dieser Reste können ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein, oder durch zweibindige Heteroatome oder Baugruppen, wie z. B. -O-, -S-, -NH-, -COO-, -OCO- oder -OCOO- in nicht benachbarten Stellungen unterbrochen sein.

Gruppe c): Monomere, die über Heteroatome verfügen, wie z. B. Vinylchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid oder metallorganische Verbindung, wie z. B.



Gruppe d): Eine Erhöhung des Brechungsindex von Polymeren gelingt auch durch Einpolymerisieren Carbonsäuregruppen enthaltender Monomere und Überführung der so erhaltenen "sauren" Polymeren in die entsprechenden Salze mit Metallen höheren Atomgewichts, wie z. B. vorzugsweise mit K, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn oder Cd.

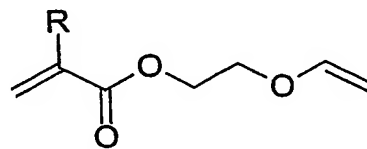
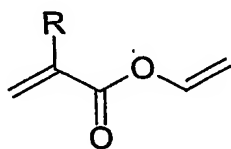
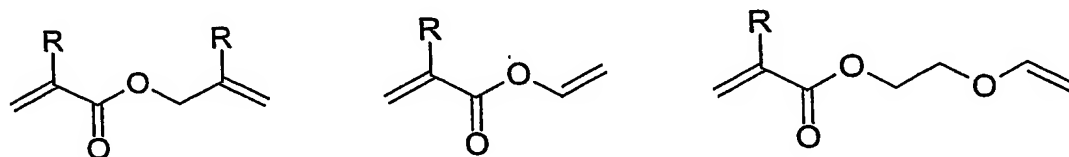
Die oben genannten Monomeren, die einen hohen Beitrag zum Brechungsindex der daraus hergestellten Polymeren leisten, können homopolymerisiert oder untereinander copolymerisiert werden. Sie können auch mit einem gewissen Anteil von Monomeren, die einen geringeren Beitrag zum Brechungsindex leisten, copolymerisiert werden. Solche copolymerisierbaren Monomere mit niedrigerem Brechungsindex-Beitrag sind beispielsweise Acrylate, Methacrylate, Vinylether oder Vinylester mit rein aliphatischen Resten.

Als vernetzende Mittel zur Herstellung vernetzter Polymerkerne aus radikalisch erzeugten Polymerisaten können darüberhinaus auch alle bi- oder polyfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, oder die nachträglich mit den Polymeren unter Vernetzung reagieren können.

Im Folgenden sollen Beispiele geeigneter Vernetzer vorgestellt werden, die zur Systematisierung in Gruppen eingeteilt werden:

**Gruppe 1: Bisacrylate, Bismethacrylate und Bisvinylether von aromatischen oder aliphatischen di- oder Polyhydroxyverbindungen, insbesondere von Butandiol (Butandiol-di(meth)acrylat, Butandiol-bis-vinylether), Hexandiol (Hexandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-bis-vinylether), Pentaerythrit, Hydrochinon, Bis-hydroxyphenylmethan, Bis-hydroxyphenylether, Bis-hydroxymethyl-benzol, Bisphenol A oder mit Ethylenoxidspacern, Propylenoxidspacern, oder gemischten Ethlenoxid-Propylenoxidspacern.**

Weitere Vernetzer dieser Gruppe sind z. B. Di- oder Polyvinylverbindungen, wie Divinybenzol, oder auch Methylen-bisacrylamid, Triallylcyanurat, Divinylethylenharnstoff, Trimethylolpropan-tri-(meth)acrylat, Trimethylolpropantricinylether, Pentaerythrit-tetra-(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra-vinylether, sowie Vernetzer mit zwei oder mehreren verschiedenen reaktiven Enden, wie z. B. (Meth)allyl-(meth)acrylate der Formeln:



(worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet).

Gruppe 2: Reaktive Vernetzer, die vernetzend, größtenteils aber nachvernetzend wirken, z. B. bei Erwärmung oder Trocknung, und die in die Kern- bzw. Mantelpolymere als Copolymere einpolymerisiert werden.

Beispiele hierfür sind: N-Methylol-(meth)acrylamid, Acrylamidoglycolsäure, sowie deren Ether und/oder Ester mit C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkoholen, Diacetonacrylamid (DAAM), Glycidylmethacrylat (GMA), Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), Vinyl-trimethoxysilan, m-Isopropenyl-benzylisocyanat (TMI).

Gruppe 3: Carbonsäuregruppen, die durch Copolymerisation ungesättigter Carbonsäuren in das Polymer eingebaut worden sind, werden über mehrwertige Metallionen brückenartig vernetzt. Als ungesättigte Carbonsäuren werden hierzu vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureandhydrid, Itaconsäure und Fumarsäure eingesetzt. Als Metallionen eignen sich Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn, Cd. Besonders bevorzugt sind Ca, Mg und Zn, Ti und Zr. Daneben eignen sich auch einwertige Metallionen, wie z.B. Na oder K.

Gruppe 4: Nachvernetzte Additive. Hierunter versteht man bis- oder höher funktionalisierte Additive, die mit dem Polymer (durch Additions- oder vorzugsweise Kondensationsreaktionen) irreversibel unter Ausbildung eines Netzwerks reagieren. Beispiele hierfür sind Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei der folgenden reaktiven Gruppen aufweisen: Epoxid-, Aziridin-, Isocyanat-Säurechlorid-, Carbodiimid- oder Carbonylgruppen, ferner z. B. 3,4-Dihydroxyimidazolinon und dessen Derivate (®Fixapret®-Marken der BASF).

Wie bereits oben dargelegt, benötigen Nachvernetzer mit reaktiven Gruppen, wie z. B. Epoxid- und Isocyanatgruppen, komplementäre, reaktive Gruppen im zu vernetzenden Polymer. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen komplementären Gruppen zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren.

Unter Nachvernetzung wird auch die photochemische Aushärtung, eine oxidative, oder eine luft- oder feuchtigkeitsinduzierte Aushärtung der Systeme verstanden.

Die oben angegebenen Monomeren und Vernetzer können beliebig und zielgerichtet in der Weise miteinander kombiniert und (co-)polymerisiert werden, so dass ein gegebenenfalls vernetztes (Co-)polymerisat mit dem gewünschten Brechungsindex und den erforderlichen Stabilitätskriterien und mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

Es ist auch möglich, weitere gängige Monomere, z. B. Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Butadien, Ethylen oder Styrol, zusätzlich zu copolymerisieren, um beispielsweise die Glas temperatur oder die mechanischen Eigenschaften der Kern- und/oder Mantelpolymeren nach Bedarf einzustellen.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist es, wenn das Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren durch Aufpfropfung, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder ATR-Polymerisation erfolgt. Dabei lassen sich die oben beschriebenen Methoden und Monomere entsprechend einsetzen.



Insbesondere beim Einsatz anorganischer Kerne kann es auch bevorzugt sein, dass der Kern vor der Aufpolymerisation des Mantels einer Vorbehandlung unterzogen wird, die ein Anbinden des Mantels ermöglicht. Dies kann üblicherweise in einer chemischen Funktionalisierung der Partikeloberfläche bestehen, wie sie für die verschiedensten anorganischen Materialien aus der Literatur bekannt ist. Insbesondere bevorzugt kann es dabei sein, auf der Oberfläche solche chemischen Funktionen zu anzubringen, die als reaktives Kettenende eine Aufpfropfung der Mantelpolymere ermöglichen. Hier sind als Beispiele insbesondere endständige Doppelbindungen, Epoxy-Funktionen, sowie polykondensierbare Gruppen zu nennen. Die Funktionalisierung von Hydroxygruppen-tragenden Oberflächen mit Polymeren ist beispielsweise aus EP-A-337 144 bekannt. Weitere Methoden zur Modifizierung von Partikeloberflächen sind dem Fachmann wohl bekannt und beispielsweise in verschiedenen Lehrbüchern, wie Unger, K.K., Porous Silica, Elsevier Scientific Publishing Company (1979) beschrieben.

Die Herstellung in der erfindungsgemäßen Verbundmaterialien erfolgt vorzugsweise dadurch, dass mindestens ein Formkörper, welcher im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, mit mindestens einem weiteren Material, dass die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, verbunden wird. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird die Verbindung durch mechanische Krafteinwirkung, vorzugsweise uniaxiales Pressen, und/oder Erhitzen bewirkt.

Beispiels weise kann die Verbindung zweier oder mehrere Schichten durch uniaxiales Pressen bei erhöhter Temperatur erreicht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen solche Verbundmaterialien in Form von Laminaten vor, d.h. bei dem Formkörper handelt es sich um eine

Folie oder eine Schicht, die mit mindestens einer weiteren Schicht eines anderen Materials, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, fest verbunden ist.

Dabei ist es ebenfalls bevorzugt, wenn der Formkörper, welcher die optischen Eigenschaften des Materials dominiert, in das andere Material eingebettet und damit von diesem umgeben ist.

Dabei sind auch solche Lamine bevorzugt, bei denen der Formkörper, welcher die optischen Eigenschaften des Materials dominiert zwischen zwei unterschiedlichen Materialien eingebettet ist. So kann auf einer Seite des Formkörpers ein Material angebracht sein, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundmaterials bestimmt und auf der anderen Seite eine transparente Folie, die lediglich die Oberflächenstruktur und -haptik des Verbundmaterials verändert. so können beispielsweise ggf. strukturierte PMMA-Folien eingesetzt werden, um die Brillanz der Farbeffekte weiter zu erhöhen. Durch eine geeignete Strukturierung solcher Folien kann dabei die diffuse Reflexion an den Formkörpern, welche die optischen Eigenschaften des Materials dominieren, verringert bzw. verhindert werden.

In einem erfindungsgemäß bevorzugten Herstellverfahren werden solche Verbunde durch Eingießen oder Hinterspritzen hergestellt. In beiden Fällen wird der Formkörper, im wesentlichen bestehend aus Kern-Mantel-Partikeln in der Form vorgelegt und das mindestens eine andere Material entweder in Form einer Schmelze oder Vorstufe zugegossen bzw. mittels einer Spritzgußapparatur eingespritzt. in anderen bevorzugten Varianten werden die Verbundmaterialien durch Kaschieren bzw. Laminieren von einzelnen Schichten erhalten. Dabei kann die Verbindung der Materialien durch einen Klebevorgang und/oder einen Pressvorgang erzeugt werden.

Vorzugsweise laminatförmige Verbunde können in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung durch Warmumformung weiterverarbeitet werden.

Sollen die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien durch Warmumformung verarbeitet werden, so ist es erforderlich dass es sich bei dem Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundmaterials bestimmt, um einen thermoplastischen Kunststoff, der sich für Warmumformung eignet, handelt. Geeignete Kunststoffe sind typischerweise solche, die im weichelastischen Zustand verarbeitet werden können. Bevorzugte Thermoplasten sind bereits bei Temperaturen von unterhalb 200°C verarbeitbar. Beispielsweise können hier thermoplastische Polyolefine, wie verschiedene Polystyrolqualitäten, wie Standard-Polystyrol, schlagzähes Polystyrol, Polystyrol-Schäume oder Copolymere aus Styrol mit weiteren Monomeren, wie Acrylnitril bzw. Acrylnitril-Butadien bzw. Acrylnitril-Styrol-Acrylester genannt werden. Weiterhin können zur Warmumformung im Sinne der vorliegenden Erfindung übliche Polymere wie Polyvinylchlorid, Poethylen, Polypropylen, Polymethylmethacrylat, Polyoxymethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyphenylenether, Polyamide, Acrylnitril-Methacrylat-Butadien-Copolymere, Cellulose(di)acetat sowie generell auch thermoplastische Elastomere, wie Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymere, Thermoplastische Olefin Elastomere aus Ethylen und Propylen; Thermoplastische Polyurethan-Elastomere; Thermoplastische Elastomere auf Polyester- oder Polyetherbasis und Polyamide eingesetzt werden.

Beim Warmumformen wird das laminatförmige Verbundmaterial (Halbzeug) erhitzt bis das Material, welches die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, weichelastisch ist und unter geringer Kraft verformt.

Danach wird bei anhaltender Verformungskraft unter den Einfrierbereich abgekühlt. Typische Heizquellen für solche Verfahren sind Infrarotstrahler, Heizschränke, Heißluftströmung, Gasflammen oder erhitzte Flüssigkeiten. die Warmumformung kann dabei als Formstanzen, Prägen oder durch Anlegen von Vakuum, sogenanntes Tiefziehen, bzw. Überdruck ("Blasen in den freien Raum") erfolgen. Auch Abkanten, Biegen, Recken oder Schrumpfen des Verbundmaterials können zur Warmumformung des Materials eingesetzt werden. Derartige Techniken sind dem Fachmann für Polymerbearbeitung wohl bekannt und können beispielsweise A. Franck "Kunststoff-Kompendium", Vogel-Verlag, 1996, Kapitel 4 "Kunststoffverarbeitung" entnommen werden. Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Warmumformung ist dabei das Tiefziehen.

Die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien können durch Schneiden oder Brechen und evtl. anschließendes Mahlen auch zu Pigmenten geeigneter Größe zerkleinert werden. Dieser Vorgang kann beispielsweise in einem kontinuierlichen Bandverfahren erfolgen. Solche Pigmente können dann zur Pigmentierung von Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen, wie z.B. von Lippenstiften, Nagellacken, kosmetischen Stiften, Preßpuder, Make-ups, Shampoos, sowie losen Pudern und Gelen verwendet werden. Die Konzentration des Pigmentes im zu pigmentierenden Anwendungssystem liegt in der Regel zwischen 0,1 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall. Kunststoffe enthalten das erfindungsgemäße Pigment üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoffmasse. Im Lackbereich wird das Pigmentgemisch, in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die

Lackdispersion, eingesetzt. Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen z.B. für Farben und Druckfarben für den Tiefdruck, Offsetdruck oder Siebdruck, oder als Vorprodukt für Druckfarben, z.B. in Form von hochpigmentierten Pasten, Granulaten, Pellets, etc., haben sich insbesondere Pigmentgemische mit sphärischen Farbmitteln, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ , Ruß, Chromoxid, Eisenoxid, sowie organische „Farbpigmente“, als besonders geeignet erwiesen. Das Pigment wird in der Regel in die Druckfarbe in Mengen von 2-35 Gew.-%, vorzugsweise 5-25 Gew.-%, und insbesondere 8-20 Gew.-% eingearbeitet. Offsetdruckfarben können das Pigment bis zu 40 Gew.-% und mehr enthalten. Die Vorprodukte für die Druckfarben, z.B. in Granulatform, als Pellets, Briketts, etc., enthalten neben dem Bindemittel und Additiven bis zu 95 Gew.-% des erfindungsgemäßen Pigmentes. Gegenstand der Erfindung sind somit auch Pigmente, die aus den erfindungsgemäßen Verbundmaterialien erhältlich sind und Formulierungen, die das erfindungsgemäße Pigment enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

## Beispiele

### Verwendete Abkürzungen:

BDDA	Butan1,4,-dioldiacrylat
SDS	Dodecylsulfat Natriumsalz
SDTH	Natriumdithionit
APS	Ammoniumperoxodisulfat
KOH	Kaliumhydroxid
ALMA	Allylmethacrylat
MMA	Methylmetacrylat
EA	Ethylacrylat

### Beispiel 1: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln

In einem auf 75°C vorgeheizten Rührkesselreaktor mit Propellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4°C temperierte Vorlage bestehend aus 217g Wasser, 0,4g Butandioldiacrylat, 3,6g Styrol (Fa. BASF, enstabilisiert) und 80mg Natriumdodecylsulfat (SDS; Fa. Merck) eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Direkt nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 50 mg Natriumdithionit (Fa. Merck), 250 mg Ammoniumperoxodisulfat (Fa. Merck) und wiederum 50mg Natriumdithionit (Fa. Merck), jeweils in 5g Wasser gelöst, gestartet. Nach 10 min wird eine Monomeremulsion aus 6,6g Butandioldiacrylat, 59,4g Styrol (Fa. BASF, enstabilisiert), 0,3g SDS, 0,1g KOH und 90g Wasser über einen Zeitraum von 210 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 3g Allylmethacrylat, 27g Methylmethacrylat (Fa. BASF, enstabilisiert), 0,15g SDS (Fa. Merck) und 40g Wasser über einen Zeitraum von 90 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird anschließend 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Es wird anschließend eine Monomeremulsion aus

130g Ethylacrylat (Fa. BASF, enstabilisiert), 139g Wasser und 0,33g SDS (Fa. Merck) über einen Zeitraum von 180 min kontinuierlich zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomere wird anschließend noch 60 min gerührt. Die Kern-Mantel-Partikel werden anschließend in 1l Methanol ausgefällt, mit 1l dest. Wasser versetzt, abgenutscht und getrocknet. Raster- bzw. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Kern-Mantel-Partikel zeigen, dass die Partikel eine Teilchengröße von 220 nm aufweisen.

Bei analoger Versuchdurchführung kann die Teilchengröße der Partikel über die Tensidkonzentration in der Vorlage variiert werden. Durch Auswahl entsprechender Tensidmengen werden folgende Teilchengrößen erhalten:

Tensidmenge [mg SDS]	Partikelgröße [nm]
80	220
90	200
100	180
110	160

### Beispiel 2: Herstellung von Granulaten der Kern-Mantel-Partikel

3 kg der Kern-Mantel-Partikel aus Beispiel 1 werden in einer Schneidmühle-Mühle (Fa. Rapid, Typ:1528) unter Eiskühlung zerkleinert und anschließend mit 2 Gew.-% Schwarzpigment (Iriodin®600 bzw. Black Mica®; Fa. Merck) bzw. mit 0,2 Gew.-% eines farbigen Absorptionspigmentes (z.B. PV-Echtblau A2R; Fa. Clariant) und geeigneten Verarbeitungshilfsmitteln (0,1 Gew.-% Antioxidantien, 0,2 Gew.-% UV-Stabilisatoren, 0,2 Gew.-% Entformungshilfsmittel und 0,2 Gew.-% Fließverbesserer) vermischt. Nach 15 Minuten im Taumelmischer

(Fa. Engelmann; Typ: ELTE 650) wird die Mischung in einem Einschneckenextruder (Plasti-Corder; Fa. Brabender; Schneckendurchmesser 19 mm mit 1-Loch-Düse (3mm)) compoundiert. Nach einer Kühlstrecke wird in einem Granulator A 90-5 (Fa. Automatik) granuliert. Anschließend wird das Granulat im Taumelmischer über 10 min mit 0,2 Gew.-% Trennmittel versetzt.

### **Beispiel 3a: Herstellung eines Filmes aus Kern-Mantel-Partikeln**

2g der Granulate aus Beispiel 2 werden in einer Presse Collin 300P drucklos auf eine Temperatur von 120°C aufgeheizt und bei einem Druck von 30 bar zu einem Film verpresst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Druck wieder abgesenkt.

### **Beispiel 3b: Herstellung eines Filmes aus Kern-Mantel-Partikeln**

25 g der Granulate aus Beispiel 2 werden in einer Presse mit Kassettenkühlsystem (Fa. Dr. Collin GmbH; Typ: 300E) zwischen zwei Folien aus Polyethylenterephthalat bei einem Druck von 1 bar für 3 min auf eine Temperatur von 150°C aufgeheizt, anschließend bei einem Druck von 250 bar und einer Temperatur von 150° für 3min verpresst, und unter einem Druck von 200 bar während 8 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Schutzfolien aus Polyethylenterephthalat werden anschließend entfernt.

### **Beispiel 4a: Herstellung eines Laminats durch Pressen**



Ein Film aus Beispiel 3b wird mit einer Polycarbonat-Platte ( $d = 1\text{mm}$ ) in einer Presse mit Kassettenkühlsystem (Fa. Dr. Collin GmbH; Typ: 300E) drucklos auf eine Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und bei einem Druck von 250 bar zu einem Laminat verpresst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Druck nach 8 Minuten wieder abgesenkt.

#### **Beispiel 4b: Herstellung eines Laminats durch Pressen**

25g Granulat aus Beispiel 2 werden mit einer Polycarbonat-Platte ( $d = 1\text{mm}$ ) zwischen zwei Polyethylenterephthalat-Folien in einer Presse mit Kassettenkühlsystem (Fa. Dr. Collin GmbH; Typ: 300E) drucklos auf eine Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und bei einem Druck von 250 bar für 3 min zu einem Laminat verpresst. Anschließend wird ohne Öffnen der Presse bei einem Druck von 200 bar innerhalb von 8 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Schutzfolien aus Polyethylenterephthalat werden anschließend entfernt.

#### **Beispiel 5: Herstellung eines Verbundmaterials durch Hinterspritzen**

Ein Film aus Beispiel 3b wird in ein Spritzguß-Plattenwerkzeug (Durchmesser: 140 mm; Dicke 4 mm; zentrale Anspritzung) eingelegt und fixiert. Anschließend wird mittels einer Schneckenspritzgießmaschine (Fa. Battenfeld, Typ: BA 1000/315 CDC Unilog B4; Zuhaltkraft 1000 kN; Schneckendurchmesser 45 mm) Polystyrol (Polystyrol® 143E; Fa. BASF) eingespritzt. (Zylindertemperatur:  $175^{\circ}\text{C}$ , Werkzeugtemperatur:  $40^{\circ}\text{C}$ ; Dosierstaudruck: 90 bar; Schneckenumfangsgeschwindigkeit beim Dosieren: 100 mm/s; Einspritzgeschwindigkeit:  $50\text{ cm}^3/\text{s}$  über 1,7 s; Einspritzdruck: 830 bar). Nach Erreichen eines Drucks von 830 bar wird

der Druck auf 600 bar eingestellt und 15s gehalten. Es wird eine Restkühlzeit von 40s eingehalten, bevor das Werkzeug entformt wird.

#### **Beispiel 6: Herstellung einer Halbschale durch Warmumformung eines Laminats**

Ein Laminat aus Beispiel 4b wird in einer Tiefziehmaschine (Fa. Illing; Typ: U-60; Rahmengröße 600mmx500mm) einseitig mit einem Infrarot-Strahler beheizt und anschließend über eine Rahmenöffnung von 150mmx150mm zu einer Halbschale ins Freie geblasen. Die Erwärmzeit betrug 100s, die Verformungstemperatur betrug ca. 180°C.

#### **Beispiel 7: Herstellung eines Formteiles durch Warmumformung eines Laminats**

Ein Laminat aus Beispiel 4b wird in einer Tiefziehmaschine (Fa. Illing, Typ U-60; Rahmengröße 600mmx500mm) unter Verwendung eines entsprechenden Werkzeugeinsatzes zu einem Formteil (Becher) verarbeitet. Hierfür wird das Laminat in den Rahmen eingespannt, mit Hilfe eines IR-Strahlers in einer Zeit von 100s auf eine Verformungstemperatur von ca. 180°C aufgeheizt und zu einer Halbschale aufgeblasen. Dann wird ein Werkzeugeinsatz in Form eines Joghurtbechers von unten in die Halbschale gefahren. Das Volumen zwischen Halbschale und Werkzeug wird über kleine Öffnungen im Werkzeugeinsatz evakuiert, wodurch sich die Halbschale auf die Werkzeugform passgenau aufzieht.

### **Beispiel 8: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln mit Siliciumdioxid-Kern (150 nm)**

66 g Monospher® 150 - Suspension (Fa. Merck; 38 Gew.-% Feststoffgehalt, entsprechend 25 g SiO<sub>2</sub>-Monospheres; durchschnittliche Teilchengröße 150 nm; Standardabweichung der mittl. Teilchengröße < 5 %) werden mit 354 g Wasser in einem auf 25°C temperierten Rührkessel-Doppelwandreaktor mit Argon-Schutzgaszuführung, Rückflusssäler und Propellerrührer vorgelegt und mit einer Lösung von 450 mg Aluminiumtrichlorid-Hexahydrat (Fa. Acros) in 50 ml versetzt und 30 min kräftig gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 40 mg Natriumdodecylsulfat in 50 g Wasser zugegeben und nochmals 30 min kräftig gerührt.

Danach werden direkt aufeinanderfolgend 50 mg Natriumdithionit, 150 mg Ammoniumperoxodisulfat und wiederum 50 mg Natriumdithionit jeweils in 5 g Wasser zugegeben. Sofort nach der Zugabe wird der Reaktor auf 75°C temperiert und es werden 25 g Ethylacrylat über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich zudosiert. Zur vollständigen Abreaktion des Monomeren wird der Reaktorinhalt anschließend noch 60 min bei 75°C gerührt.

Das erhaltene Hybridmaterial wird abfiltriert und getrocknet und entsprechend Beispielen 2 bis 7 weiter verarbeitet.

### **Beispiel 9: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln mit Siliciumdioxid-Kern (250 nm)**

60 g Monospher® 250 (Fa. Merck; durchschnittliche Teilchengröße 250 nm; Standardabweichung der mittl. Teilchengröße < 5 %) werden suspendiert. Bei 40°C werden 3,2 g AlCl<sub>3</sub> und 1,9 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die

Suspension gegeben. 5,9 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wird bei pH = 2,6 und 75°C zugetropft. Bei 75°C wird durch Zugabe von Natronlauge ein pH-Wert = 8,5 eingestellt. Nach erfolgter Hydrolyse wird das resultierende Pulver abgetrennt und getrocknet.

10 g der funktionalisierten Monospher® 250 werden mit 90 g Wasser und 50 mg Natriumdodecylsulfat versetzt und zum Dispergieren 1 Tag kräftig gerührt. Anschließend wird die Suspension in einem Homogenisator (Niro Soavi, NS1001L) dispergiert. Die Dispersion wird mit 70 g Wasser versetzt und auf 4°C abgekühlt.

Anschließend wird die Dispersion in einen Rührkessel-Doppelwandreaktor mit Argon-Schutzgaszuführung, Rückflußkühler und Propellerrührer vorgelegt. Danach werden direkt aufeinanderfolgend 50 mg Natriumdithionit, 150 mg Ammoniumperoxodisulfat und wiederum 50 mg Natriumdithionit jeweils in 5 g Wasser zugegeben. Sofort nach der Zugabe wird der Reaktor auf 75°C temperiert und es wird eine Emulsion aus 10 g Ethylacrylat und 20 g Wasser über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich zudosiert. Zur vollständigen Abreaktion des Monomeren wird der Reaktorinhalt anschließend noch 60 min bei 75°C gerührt.

Das erhaltene Hybridmaterial wird in einer Lösung aus 10 g Calciumchlorid und 500 g Wasser ausgefällt, abfiltriert und getrocknet und entsprechend Beispielen 2 bis 7 weiter verarbeitet.

#### **Beispiel 10: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln mit Siliciumdioxid-Kern (100 nm)**

66 g Monospher® 100 - Suspension (Fa. Merck; 38 Gew.-% Feststoffgehalt, entsprechend 25 g SiO<sub>2</sub>-Monospheres; durchschnittliche Teilchengröße 150 nm; Standardabweichung der mittl. Teilchengröße < 5 %) werden mit 354 g Wasser in einem auf 25°C temperierten

Rührkessel-Doppelwandreaktor mit Argon-Schutzgaszuführung, Rückflußkühler und Propellerrührer vorgelegt und mit einer Lösung von 450 mg Aluminiumtrichlorid-Hexahydrat (Fa. Acros) in 50 ml versetzt und 30 min kräftig gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 40 mg Natriumdodecylsulfat in 50 g Wasser zugegeben und nochmals 30 min kräftig gerührt.

Danach werden direkt aufeinanderfolgend 50 mg Natriumdithionit, 150 mg Ammoniumperoxodisulfat und wiederum 50 mg Natriumdithionit jeweils in 5 g Wasser zugegeben. Sofort nach der Zugabe wird der Reaktor auf 75°C temperiert und es werden 25 g Ethylacrylat über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich zudosiert. Zur vollständigen Abreaktion des Monomeren wird der Reaktorinhalt anschließend noch 60 min bei 75°C gerührt.

Das erhaltene Hybridmaterial wird abfiltriert und getrocknet und entsprechend Beispielen 2 bis 7 weiter verarbeitet.

**Beispiel 11: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln, wobei der Kern aus Siliciumdioxid mit einer äußeren Hülle aus Titandioxid aufgebaut ist**

80 g Monospher®100 (monodisperse Siliciumdioxidkugeln einer mittleren Größe von 100 nm mit einer Standardabweichung < 5%) der Fa. Merck KGaA werden bei 40°C in 800 ml Ethanol dispergiert. Eine frisch bereitete Lösung, bestehend aus 50 g Tetraethylorthotitanat (Fa. Merck KGaA) und 810 ml Ethanol wird unter starkem Rühren zusammen mit VE-Wasser in die Monosphers/Ethanol Dispersion dosiert. Zunächst erfolgt die Dosierung über einen Zeitraum von 5 Minuten mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,03 ml/min (Titanatlösung) bzw. 0,72 ml/min. Danach werden die Titanatlösung mit 0,7 ml/min und das Wasser mit 0,03 ml/min bis zum

vollständigen Entleeren der entsprechenden Behältnisse zugegeben. Zur Weiterverarbeitung wird die ethanolische Dispersion bei 70°C unter Kühlung am Rückfluß gerührt und über einen Zeitraum von 15 min mit 2 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Fa. ABCR), gelöst in 10 ml Ethanol, versetzt. Nach Erhitzen über Nacht am Rückfluß wird das resultierende Pulver abgetrennt und getrocknet. 10 g der funktionalisierten Siliciumdioxid-Titandioxid-Hybridpartikel werden mit 90 g Wasser und 50 mg Natriumdodecylsulfat versetzt und zum Dispergieren 1 Tag kräftig gerührt. Anschließend wird die Suspension in einem Homogenisator (Niro Soavi, NS1001L) dispergiert. Die Dispersion wird mit 70 g Wasser versetzt und auf 4°C abgekühlt.

Anschließend wird die Dispersion in einen Rührkessel-Doppelwandreaktor mit Argon-Schutzgaszuführung, Rückflußkühler und Propellerrührer vorgelegt. Danach werden direkt aufeinanderfolgend 50 mg Natriumdithionit, 150 mg Ammoniumperoxodisulfat und wiederum 50 mg Natriumdithionit jeweils in 5 g Wasser zugegeben. Sofort nach der Zugabe wird der Reaktor auf 75°C temperiert und es wird eine Emulsion aus 10 g Ethylacrylat und 20 g Wasser über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich zudosiert. Zur vollständigen Abreaktion des Monomeren wird der Reaktorinhalt anschließend noch 60 min bei 75°C gerührt.

Das erhaltene Hybridmaterial wird in einer Lösung aus 10 g Calciumchlorid und 500 g Wasser ausgefällt, abfiltriert und getrocknet und entsprechend Beispielen 2 bis 7 weiter verarbeitet.

### **Beispiel 12: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln im 5l-Reaktor**

In einem auf 75 °C temperierten 5 l Doppelmantelreaktor mit Doppelpropellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4°C temperierte Vorlage, bestehend aus 1519 g VE-Wasser, 2,8 g

BDDA, 25,2 g Styrol und 1030 mg SDS eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Direkt danach wird die Reaktion durch aufeinanderfolgendes Einspritzen von 350 mg SDTH, 1,75 g APS und wiederum 350 mg SDTH, jeweils in ca. 20 ml Wasser gelöst, gestartet. Das Einspritzen erfolgt mittels Einwegspritzen. Nach 20 min wird eine Monomeremulsion aus 56,7 g BDDA, 510,3 g Styrol, 2,625 g SDS, 0,7 g KOH und 770 g Wasser über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich über die Taumelkolbenpumpe zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 10,5 g ALMA, 94,50 g Methylmethacrylat, 0,525 g SDS und 140 g Wasser über einen Zeitraum von 30 min über die Taumelkolbenpumpe kontinuierlich zudosiert. Nach ca. 15 min werden 350 mg APS zugegeben und danach noch 15 min gerührt. Dann wird eine dritte Monomeremulsion aus 900 g EA, 2,475 g SDS und 900 g Wasser über einen Zeitraum von 240 min kontinuierlich über die Taumelkolbenpumpe zudosiert. Anschließend wird 120 min nachgerührt. Vor und nach jedem Vorlagenwechsel wird ca. eine halbe Minute Argon eingeleitet. Am nächsten Tag wird der Reaktor auf 95 °C erwärmt und eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Die Kern-Mantel-Partikel werden anschließend in 4 l Ethanol ausgefällt, mit 5 %iger Calciumchlorid Lsg. ausgefällt, abfiltriert und getrocknet und entsprechend Beispielen 2 bis 7 weiter verarbeitet. Es ergeben sich Formkörper bzw. Verbundmaterialien mit einem Farbeffekt (Farbflop) im Bereich rot-grün.

### **Beispiel 13: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln mit Butylacrylat-Mantel**

In einem auf 75°C vorgeheizten Rührkesselreaktor mit Propellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4°C

temperierte Vorlage, bestehend aus 217 g Wasser, 0,4 g Butandiol-diacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 3,6 g Styrol (Fa. BASF, entstabilisiert) und 80 mg Natriumdodecylsulfat (SDS; Fa. Merck) eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Direkt nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 50 mg Natriumdithionit (Fa. Merck), 250 mg Ammoniumperoxodisulfat (Fa. Merck) und wiederum 50 mg Natriumdithionit (Fa. Merck), jeweils in 5g Wasser gelöst, gestartet. Nach 10 min wird eine Monomeremulsion aus 6,6 g Butandiol-diacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 59,4 g Styrol (Fa. BASF, entstabilisiert), 0,3 g SDS, 0,1 g KOH und 90 g Wasser über einen Zeitraum von 210 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 3 g Allylmethacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 27 g Methylmethacrylat (Fa. BASF, entstabilisiert), 0,15 g SDS (Fa. Merck) und 40 g Wasser über einen Zeitraum von 90 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird anschließend 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Es wird anschließend eine Monomeremulsion aus 130 g Butylacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 139 g Wasser und 0,33 g SDS (Fa. Merck) über einen Zeitraum von 180 min kontinuierlich zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomere wird anschließend noch 60 min gerührt. Die Kern-Mantel-Partikel werden anschließend in 1 l Methanol ausgefällt, mit 1 l dest. Wasser versetzt, abgenutscht, getrocknet und entsprechend Beispielen 2 bis 7 weiter verarbeitet.

#### **Beispiel 14: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln mit Etylacrylat-Butylacrylat-Mantel**

In einem auf 75°C vorgeheizten Rührkesselreaktor mit Propellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4°C



temperierte Vorlage, bestehend aus 217 g Wasser, 0,4 g Butandiol-diacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 3,6 g Styrol (Fa. BASF, entstabilisiert) und 60 mg Natriumdodecylsulfat (SDS; Fa. Merck) eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Direkt nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 50 mg Natriumdithionit (Fa. Merck), 300 mg Ammoniumperoxodisulfat (Fa. Merck) und wiederum 50 mg Natriumdithionit (Fa. Merck), jeweils in 5g Wasser gelöst, gestartet. Nach 10 min wird eine Monomeremulsion aus 8,1 g Butandiol-diacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 72,9 g Styrol (Fa. BASF, entstabilisiert), 0,375 g SDS, 0,1 g KOH und 110 g Wasser über einen Zeitraum von 150 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 1,5 g Allylmethacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 13,5 g Methylmethacrylat (Fa. BASF, entstabilisiert), 0,075 g SDS (Fa. Merck) und 20 g Wasser über einen Zeitraum von 45 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird anschließend 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend werden 50 mg APS in 5g Wasser gelöst zugegeben. Es wird anschließend eine Monomeremulsion aus 59,4 g Ethylacrylat (Fa. MERCK, entstabilisiert), 59,4g Butylacrylat, 1,2g Acrylsäure, 120 g Wasser und 0,33 g SDS (Fa. Merck) über einen Zeitraum von 240 min kontinuierlich zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomere wird anschließend noch 60 min gerührt. Die Kern-Mantel-Partikel werden anschließend in 1 l Methanol ausgefällt, mit 1 l dest. Wasser versetzt, abgenutscht und getrocknet und entsprechend Beispielen 2 bis 7 weiter verarbeitet..

### Patentansprüche

1. Verbundmaterial mit optischem Effekt enthaltend mindestens einen Formkörper, der im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht und mindestens ein weiteres Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel mit dem Kern über eine Zwischenschicht verbunden ist.
3. Verbundmaterial nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den mindestens einen Formkörper, welcher im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, mindestens ein Kontrastmaterial eingelagert ist, wobei es sich bei dem mindestens einen Kontrastmaterial um ein Pigment, vorzugsweise ein Absorptionspigment und insbesondere bevorzugt um ein Schwarzpigment handelt.
4. Verbundmaterial nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 2000 nm, vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis 20 nm oder im Bereich von 50 – 500 nm aufweisen.

5. Verbundmaterial nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials mindestens 0,001, vorzugsweise mindestens 0,01 und insbesondere bevorzugt mindestens 0,1 beträgt.
6. Verbundmaterial nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Formkörper, welcher im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, in Form einer Schicht vorliegt.
7. Verbundmaterial nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, im wesentlichen aus Polymeren, vorzugsweise thermoplastischen Polymeren besteht.
8. Verbundmaterial nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine laminatförmige Anordnung handelt und das mindestens eine weitere Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, bei Temperaturen unterhalb 200°C verarbeitbar ist.
9. Verbundmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt im wesentlichen aus Kautschuk-Polymeren besteht.
10. Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien mit optischem Effekt, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Formkörper,

welcher im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, fest mit mindestens einem weiteren Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, verbunden wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die feste Verbindung durch mechanische Krafteinwirkung und/oder Erhitzen bewirkt wird.
12. Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die feste Verbindung durch uniaxiales Pressen bewirkt wird.
13. Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die feste Verbindung durch Eingießen oder Hinterspritzen bewirkt wird.
14. Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die feste Verbindung durch Warmumformung, insbesondere Tiefziehen weiter verarbeitet wird.

## **Zusammenfassung**

### **Verbundmaterial enthaltend Kern-Mantel-Partikel**

Die Erfindung betrifft Verbundmaterialien mit optischem Effekt enthaltend mindestens einen Formkörper, der im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln besteht, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht und mindestens ein weiteres Material, das die mechanischen Eigenschaften des Verbundes bestimmt, sowie Verfahren zur Herstellung der Verbundmaterialien. Die erfindungsgemäßen Materialien zeigen einen vom Betrachtungswinkel abhängenden Farbeffekt bei frei einstellbaren mechanischen Eigenschaften.